



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08C 19/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/55211 (43) Date de publication internationale: 21 septembre 2000 (21.09.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00621 (22) Date de dépôt international: 15 mars 2000 (15.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/03495 18 mars 1999 (18.03.99) FR (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BERTIN, Denis [FR/FR]; Le Gall Gremonville, F-76970 Motteville (FR). BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR). (74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Atochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PREPARING A RUBBER BEARING A STABLE FREE RADICAL AND USE OF SAID CARRIER RUBBER FOR PREPARING A SHOCK RESISTANT VINYL-AROMATIC POLYMER (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UN CAOUTCHOUC PORTEUR DE RADICAL LIBRE STABLE ET UTILISATION DUDIT CAOUTCHOUC PORTEUR POUR LA PREPARATION D'UN POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC (57) Abstract The invention concerns a method for making a rubber bearing a group of stable free radicals. Said rubber can be used for making shock resistant vinyl-aromatic polymer compositions, that is compositions comprising a matrix containing a vinyl-aromatic polymer, said matrix enclosing rubber nodules (that can be called particles). Depending on the morphology of said nodules, it is possible to use advantageously the shock-resistant properties, the brightness and transparency of the shock resistant composition. (57) Abrégé L'invention concerne le procédé de fabrication de caoutchouc porteur d'un groupement générateur de radicaux libres stables. Ce caoutchouc peut être utilisé pour la fabrication de compositions de polymères vinylaromatiques choc, c'est-à-dire de compositions comprenant une matrice comprenant un polymère vinylaromatique, ladite matrice entourant des nodules (pouvant être appelés "particules") de caoutchouc. Suivant la morphologie de ces nodules, il est possible de jouer sur les propriétés de résistance aux chocs, de la brillance et de la transparence de la composition choc.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**PROCEDE DE PREPARATION D'UN CAOUTCHOUC
PORTEUR DE RADICAL LIBRE STABLE ET
UTILISATION DUDIT CAOUTCHOUC PORTEUR POUR
LA PREPARATION D'UN POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC.**

5

=-=-=-=-=-=-=-=-

L'invention concerne un procédé de fabrication de caoutchouc porteur d'un groupement générateur de radicaux libres stables, ci-après appelé "caoutchouc porteur". Ce caoutchouc porteur peut être utilisé pour la fabrication de compositions de polymères vinylaromatiques choc ci-après appelées "composition choc", c'est-à-dire de compositions comprenant une matrice comprenant un polymère vinylaromatique, ladite matrice entourant des nodules (pouvant être appelés "particules") de caoutchouc.

15 Suivant la morphologie de ces nodules, il est possible de jouer sur les propriétés de résistance aux chocs, de la brillance et de la transparence de la composition choc.

Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- 20 - la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,
- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbées, généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère vinylaromatique,
- 25 - la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentriquement par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique contenues les unes dans les autres,
- 30 - la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule occlusion de polymère vinylaromatique,
- la morphologie de "particule dense", pouvant apparaître sous la forme de gouttelette ou de bâtonnet et qui correspond à un nodule de caoutchouc sans inclusion de polymère vinylaromatique.
- 35

Le caoutchouc porteur est obtenu par un traitement thermique d'un élastomère en présence d'un radical libre stable.

Le procédé selon l'invention propose un procédé avantageux de fabrication de caoutchouc porteur de groupements générateurs de radicaux libres stables puisque le traitement thermique :

- a lieu après la fabrication de l'élastomère,
- 5 - peut être réalisé avec n'importe quel élastomère commercial,
- peut être réalisé avec n'importe quel radical libre stable,
- a lieu en l'absence de solvant ou en présence de peu de solvant,
- peut être réalisé avec des temps de cycles très courts.

Grâce à la présence du caoutchouc porteur pendant l'étape de polymérisation, l'invention permet la fabrication d'un polymère vinylaromatique choc pouvant même être transparent sans avoir à polymériser par voie anionique le monomère vinylaromatique. Le procédé selon l'invention évite donc les inconvénients de la polymérisation anionique liés à la nécessité de travailler dans des conditions de haute pureté, aussi bien au niveau des réactifs utilisés que du milieu réactionnel.

L'invention concerne un procédé avantageux de fabrication d'un caoutchouc porteur de groupement générateur de radical libre stable aléatoirement fixé sur la chaîne de caoutchouc, appelé ici caoutchouc porteur.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition choc transparente, c'est-à-dire une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des particules de caoutchouc présentant zéro, une ou plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique. La composition choc selon l'invention présente l'avantage, selon l'un de ses modes de réalisation, d'allier des propriétés de choc et de transparence.

Les compositions vinylaromatiques choc transparentes sont très recherchées dans de nombreuses applications et particulièrement dans le domaine de l'emballage. Les propriétés de choc et de transparence sont très délicates à allier du fait de la différence d'indice de réfraction entre le caoutchouc et le polymère vinylaromatique. Pour ce genre de composition, il est nécessaire de grandement greffer le caoutchouc pour disperser le plus finement le caoutchouc dans le polymère vinylaromatique. Le greffage radicalaire du caoutchouc étant limité lors de la polymérisation radicalaire du monomère vinylaromatique, la voie couramment utilisée pour la fabrication de PS choc transparent est la synthèse de copolymères styrène-butadiène par voie anionique, comprenant en général entre 20% et 30% de butadiène en poids. Ces

copolymères peuvent être ensuite mélangés avec du PS cristal jusqu'à l'obtention du compromis choc/transparence désiré. L'inconvénient d'un tel procédé réside dans les conditions de pureté importantes nécessitées par la polymérisation anionique.

5 Le brevet EP 69792 enseigne qu'un PS choc transparent peut être obtenu par polymérisation radicalaire du styrène en présence d'un amorceur et d'un caoutchouc. Toutefois, la composition finale devant contenir entre 15 et 30% en poids de polydiène et le caoutchouc initial, de type styrène-butadiène devant renfermer au moins 20% en poids de
10 styrène implique l'utilisation du caoutchouc en grande quantité et rend par conséquent ce procédé particulièrement onéreux.

La demande de brevet WO 98/32797 enseigne qu'un polymère vinylaromatique choc transparent peut être obtenu par polymérisation radicalaire du monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc
15 de type homopolydiène porteur de groupement hydroperoxyde. Celui-ci génère au cours de l'étape de polymérisation un surgreffage du caoutchouc et évite donc l'utilisation de copolymères à blocs de type SB. Toutefois, le caoutchouc porteur de groupement hydroperoxyde est obtenu après traitement du caoutchouc par une phosphite ozonide, elle-
20 même obtenue après une étape d'ozonisation d'une phosphite. Ce procédé de fabrication du caoutchouc porteur de groupement hydroperoxyde n'est pas facile à réaliser à l'échelle industrielle.

Une autre alternative pour améliorer le greffage du caoutchouc par le polymère vinylaromatique est d'utiliser la polymérisation radicalaire
25 contrôlée par des radicaux libres stables.

La demande de brevet EP 903354 enseigne qu'il est possible de réaliser un PS choc par polymérisation radicalaire du styrène en présence d'un polybutadiène porteur de groupement générateur de radical libre stable. Un tel polybutadiène est obtenu après traitement thermique d'un
30 polybutadiène dissous dans un solvant en présence d'un peroxyde et d'un radical libre stable. Un tel procédé implique alors, soit la présence d'une quantité importante de solvant pendant l'étape de polymérisation du styrène si le Polybutadiène est utilisé tel qu'obtenu après le traitement thermique, soit une étape fastidieuse d'élimination du solvant
35 avant d'engager l'étape de polymérisation. Ce document ne donne aucune indication sur une amélioration de la transparence.

Le US 5627248 enseigne qu'il est possible de réaliser un copolymère tribloc SBS en utilisant un amorceur radicalaire spécifique

déjà porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable. La fabrication d'un tel copolymère passe donc nécessairement par une étape de polymérisation du butadiène monomère.

La demande de brevet WO 97/36944 enseigne que la polymérisation du styrène en présence de caoutchouc dont chaque chaîne porte au moins un radical libre stable mène à un PS choc transparent. Toutefois, l'étape de fonctionnalisation du caoutchouc a lieu lors de la fabrication du caoutchouc par voie anionique et nécessite donc une modification du procédé. Il ne peut donc pas être obtenu à partir de n'importe quel caoutchouc commercial. Par ailleurs, ce procédé nécessite la synthèse organique d'espèces porteuses d'un radical libre stable servant ensuite à la fonctionnalisation du caoutchouc. Le radical libre stable n'est donc pas utilisé tel quel. Dans ce document, le caoutchouc porte nécessairement au moins un groupement porteur de radical stable par chaîne de caoutchouc et de préférence beaucoup plus. En effet, dans ce document, le polybutadiène est fait par polymérisation anionique, de sorte que toutes les chaînes de caoutchouc portent l'initiateur au lithium. Comme chaque bout de chaîne au lithium est converti en groupement nitroxyde, chaque chaîne de polybutadiène contient, en fin de synthèse, au moins un groupement nitroxyde.

Le US 4581429 enseigne des copolymérisations en présence d'espèces de type RN-O-X, notamment un procédé de fabrication en milieu solvant d'espèces PB-(O-NR)_y, PB représentant un polybutadiène.

Le EP 0870798 décrit un traitement d'un caoutchouc en présence d'un radical stable mais ne prévoit pas la présence d'un initiateur de radicaux libres capable d'arracher un proton de l'élastomère comme dans la présente demande. Par ailleurs, dans ce document, la composition de caoutchouc contient au moins 20 parties en poids de charge minérale, de sorte qu'elle ne peut pas comprendre au moins 90 % du caoutchouc porteur.

Le EP 0726280 enseigne la préparation d'un polystyrène choc en présence d'un radical stable. Ce document ne décrit pas de composition comprenant au moins 80 % d'un caoutchouc porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable. De plus, ce document ne décrit pas de caoutchouc porteur de radical libre stable réalisé en l'absence de monomère vinylaromatique.

Aucun des documents de l'art antérieur n'envisage de réaliser la préparation d'un caoutchouc porteur d'un groupement générateur de

radical libre stable par un traitement thermique d'un élastomère en présence d'un initiateur de radicaux libres capable d'arracher un proton de l'élastomère, lors d'un malaxage par un appareillage à fort taux de cisaillement et avec une forte concentration de caoutchouc car, dans ces conditions, l'homme du métier redoute qu'une réticulation complète du caoutchouc ne se produise en raison de l'action de l'initiateur de radicaux libres et de l'état concentré du milieu. En effet, un initiateur de radicaux libre entraîne la réticulation d'un polybutadiène en extrudeuse. La demanderesse a découvert qu'il était possible de réaliser une telle réaction à l'état très concentré et donc par exemple en extrudeuse en évitant de réticuler le caoutchouc de façon rhédibitoire, grâce à la présence en plus dans le milieu de réaction, d'un radical libre stable. La présente demande comprend un exemple comparatif montrant qu'en l'absence du radical stable, un caoutchouc insoluble et donc réticulé est obtenu. Un caoutchouc réticulé et insoluble ne convient pas pour les procédés de fabrication de polymère vinylaromatique choc dans lesquels le caoutchouc est initialement solubilisé dans le monomère vinylaromatique.

Ces autres documents peuvent également présenter un intérêt: EP 927727, Echte et al, J. Sci Ind. Res., 40, 659 (1981), Echte, "Rubber Toughened Plastics", Keith Riew Editor American Chemical Society, Washington (1989).

Le procédé selon l'invention propose une solution simple économique et avantageuse de fabrication de caoutchouc porteur puisqu'il peut être réalisé à partir de n'importe quel élastomère commercial (il n'y a donc pas lieu de modifier le procédé de fabrication dudit élastomère commercial) et de n'importe quel radical libre stable utilisé en l'état, et puisqu'il est réalisé en l'absence de solvant, ou en présence de peu de solvant.

Le procédé selon l'invention de fabrication de caoutchouc porteur de groupement générateur d'un radical libre stable aléatoirement fixé sur la chaîne de caoutchouc comprend une étape de traitement thermique d'un élastomère classiquement utilisé pour la préparation des polymères vinylaromatiques choc, en présence d'un radical libre stable, d'un initiateur de radicaux libres capables d'arracher un proton de l'élastomère, et, de préférence, en l'absence de monomère vinylaromatique. Le radical libre stable et l'initiateur de radicaux sont présents à raison de 10 ppm à 10 % et de préférence de 100 ppm à 5 % en poids par rapport à l'élastomère. Si l'on représente par :

- (SFR) le nombre de mole de radical libre stable,
- F_{SFR} la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical,
- 5 - (INIT) le nombre de mole d'initiateur de radicaux libres,
- F_{INIT} la fonctionnalité de l'initiateur de radicaux libres, c'est-à-dire le nombre de radicaux libres que chaque molécule d'initiateur est capable de générer,

on introduit généralement les ingrédients nécessaires à la fabrication du caoutchouc porteur de sorte que le rapport $[(SFR) F_{SFR}] / [(INIT) F_{INIT}]$ soit compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10, et de manière encore préférée entre 0,5 et 10.

Pour le procédé de fabrication de caoutchouc porteur, la température du traitement thermique est comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 50 et 150°C.

Le traitement thermique est de préférence réalisé de façon à ce que l'initiateur de radicaux libres ait une efficacité maximale, c'est-à-dire de façon à ce que chaque radical qu'il est susceptible de générer arrache effectivement un proton. On est sensiblement dans ces conditions si la température du traitement thermique est comprise entre $(T_{1/2} - 50^\circ\text{C})$ et $(T_{1/2} + 50^\circ\text{C})$, $T_{1/2}$ représentant la température pour laquelle le temps de demie-vie de l'initiateur de radicaux libres est de 1 heure. L'homme du métier saura trouver la température optimale de façon à induire une décomposition rapide de l'initiateur de radicaux libres, de façon à limiter la durée du traitement thermique de l'élastomère, et de façon à ne pas dégrader par réticulation l'élastomère.

La durée du traitement thermique est comprise entre 10 secondes et 1 heure, de préférence entre 1 minute et 30 minutes.

Les conditions opératoires relatives au traitement thermique, à savoir nature et quantités des ingrédients utilisés, température, durée, doivent de préférence être telles que l'on obtienne un caoutchouc portant en moyenne de 0,1 à 10 groupements générateurs de radicaux libres stables aléatoirement fixés par chaîne de caoutchouc. L'homme du métier est capable de rechercher les conditions opératoires pour le traitement thermique du caoutchouc menant à la fixation du nombre suffisant de groupement générateur de radical libre stable pour que le caoutchouc conduise à la morphologie recherchée, donc aux propriétés visées, lors de l'étape de polymérisation du monomère vinylaromatique en présence du

caoutchouc porteur, compte tenu de ce que la présente demande lui donne l'information suivante : pour augmenter la quantité de groupement générateur de radicaux libres stables sur le caoutchouc porteur, on peut, lors du traitement thermique :

- 5 - augmenter la concentration en radical libre stable,
- augmenter la température et/ou la durée de réaction,
- utiliser un initiateur au caractère greffant plus élevé.

L'initiateur de radicaux libres peut être choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et les azoïques. De préférence, l'initiateur de
10 radicaux libres peut être choisi parmi les peresters, peroxydes d'alkyles, peroxydes d'acyles, percarbonates et peracétals.

L'initiateur de radicaux libres doit être choisi préférentiellement de façon à ce qu'il puisse améliorer le greffage sur le caoutchouc. A titre d'exemple, l'initiateur de radicaux libres peut être choisi dans la liste
15 suivante :

- tertiobutyl-isopropylmono peroxycarbonate
- tertiobutyl(2-éthylhexyl)monoperoxycarbonate
- peroxyde de dicumyle
- peroxyde de ditertiobutyle
- 20 - 1,1 di(tertiobutylperoxy)cyclohexane
- 1,1 di(tertiobutylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane
- tertiobutylperoxyacétate
- peroxyde de cumyle et de tertiobutyle
- tertiobutylperoxybenzoate
- 25 - tertiobutylperoxy-2-éthylhexanoate

Le peroxyde de dicumyle, peroxyde de ditertiobutyle et le tertiobutyl-isopropylmonoperoxycarbonate sont préférés comme initiateur de radicaux libres.

Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux
30 libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent
35 généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins

5 cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne

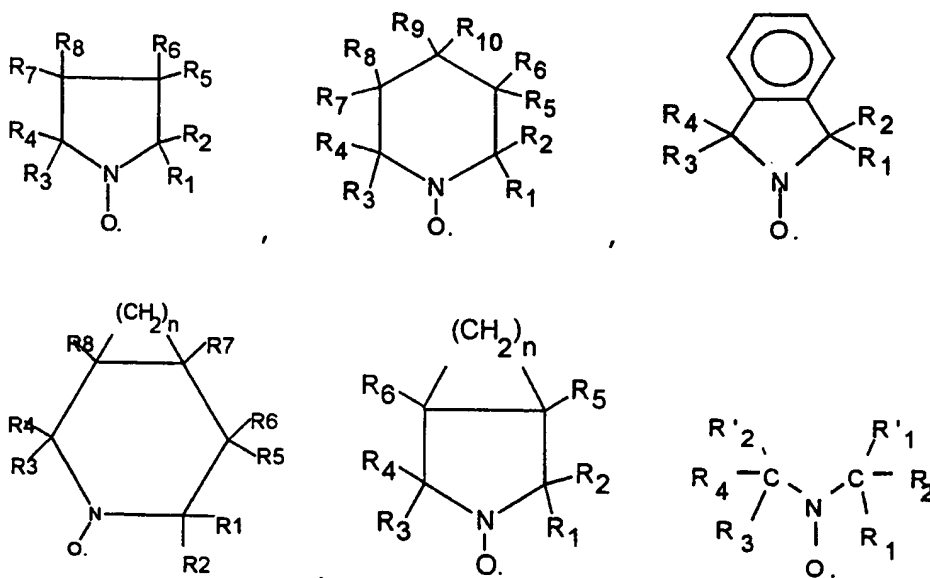
10 stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

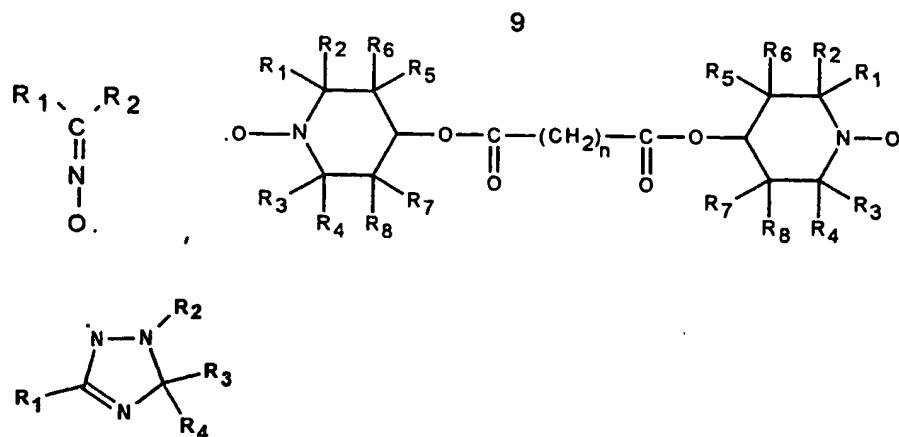
15 Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques

20 commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, ou Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire pour

25 le stockage de monomères, les radicaux nitroxyles stables c'est-à-dire comprenant le groupement $=N-O\cdot$. On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes :





5

dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 et R'_2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester $-COOR$ ou un groupement alcoyle $-OR$, ou un groupement phosphonate $-PO(OR)_2$, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis dans la même famille de groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 et R'_2 , et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde $-OH$, un groupement acide tel que $-COOH$ ou $-PO(OH)_2$ ou $-SO_3H$.

- En particulier, le radical libre stable peut être :
- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL,
 - le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO,
 - le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination 4-hydroxy TEMPO, ou
 - le bis (1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébacate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société Ciba Specialty Chemical.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 5 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 10 - 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

Comme radical libre stable, les dérivés du Tempo (dont le Tempo lui-même), c'est-à-dire ceux comprenant au moins un cycle à six atomes (cinq de carbone et un d'azote), dont l'atome d'azote est celui du groupement nitroxyde $=N-O^{\bullet}$, le cycle étant éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupement hydroxyle $-OH$ (cas du 4-hydroxy- Tempo) ou au moins un radical alkyle, sont préférés.

Le bis (1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-4-yl) sébacate commercialisé sous « CXA 5415 » par CIBA SPECIALTY CHEMICAL fait partie de cette famille préférée.

20 Le procédé de traitement thermique selon l'invention fait appel préférentiellement à l'utilisation d'homopolybutadiène en tant qu'élastomère de départ et propose donc une solution avantageuse dès lors qu'elle permet l'obtention, après polymérisation radicalaire du monomère vinylaromatique en présence du caoutchouc porteur, de morphologies habituellement obtenues en utilisant des copolymères 25 styrène-butadiène. Il n'est cependant pas exclu d'utiliser comme élastomère du caoutchouc porteur un copolymère styrène-butadiène, dès lors que l'on veut combiner l'avantage de l'usage d'un tel copolymère, et l'avantage du fait que celui-ci est porteur d'un groupement générateur de radical libre stable. Une telle combinaison permet d'utiliser un 30 caoutchouc portant moins de groupements que si le caoutchouc était dérivé d'un polybutadiène sans unité de styrène en tant que comonomère.

L'élastomère utilisé lors du traitement thermique présente une 35 viscosité en solution à 5% en poids dans le styrène (à 25°C) comprise entre 20 et 350 cP. L'élastomère présente une masse molaire moyenne en poids comprise entre 50000 et 500000 g/mol.

L'élastomère peut être un mélange de plusieurs élastomères présentant les propriétés précédentes. L'élastomère peut présenter une distribution des masses molaires bimodale, c'est-à-dire faisant apparaître 2 populations de chaînes d'élastomères distinctes en masse. Ces propriétés se retrouvent au niveau du caoutchouc porteur.

Outre l'élastomère et le radical libre stable, le milieu du traitement peut comprendre une faible quantité de solvant et/ou d'huile, la masse de la somme de l'huile et du solvant étant de préférence inférieure à 20%, de manière encore préférée inférieure à 10%, de manière préférée inférieure à 5% en poids de la somme de tous les ingrédients utilisés pour ce traitement thermique. De préférence, de façon à simplifier le procédé du traitement thermique, on n'introduit aucun solvant et aucune huile.

Le solvant peut par exemple être choisi parmi les solvants aromatiques comme le toluène, le benzène, l'éthylbenzène, ou les solvants alicycliques comme le cyclohexane.

Le solvant peut être éliminé au moins partiellement pendant le malaxage des ingrédients lors du traitement thermique, par évaporation sous vide, notamment grâce aux puits de dégazage de l'extrudeuse, si une extrudeuse est utilisée.

L'huile peut être une huile habituellement utilisée par les transformateurs de caoutchouc, et peut notamment être une huile aromatique ou aliphatique. L'huile et/ou le solvant servent à diminuer la viscosité du mélange réactionnel lors du traitement thermique.

Si une huile est utilisée, de préférence il convient de l'éliminer avant d'utiliser le caoutchouc porteur pour la fabrication de la composition choc.

On peut éliminer l'huile par une étape de purification décrite plus loin.

Le procédé de traitement thermique selon l'invention est particulièrement avantageux car il peut être réalisé à très forte concentration de caoutchouc, voire directement sur le caoutchouc à l'état pur, sans l'usage d'huile ni de solvant. Ainsi, pour ce traitement thermique, le caoutchouc est généralement présent à au moins 80%, de préférence au moins 90%, et même au moins 98% en poids.

Généralement, aucune charge minérale n'est ajouté au milieu comprenant l'élastomère, pour le traitement thermique.

Le procédé de fabrication de caoutchouc porteur fait intervenir les outils classiques de transformation des caoutchoucs bien connus par l'homme du métier tels que les mélangeurs internes ou les extrudeuses.

Pour malaxer les ingrédients lors du traitement thermique, on
5 utilise les appareillages classiques de la transformation des élastomères, tels que mélangeurs internes ou extrudeuses, ces appareillages présentant généralement des taux de cisaillement supérieurs à 5 s^{-1} et de manière préférée supérieurs à 10 s^{-1} pour une vitesse de 50 révolutions par minute.

10 On utilise de préférence une extrudeuse car elle permet une fabrication continue et procure des taux de cisaillement plus importants, généralement supérieurs à 100 s^{-1} pour une vitesse de 50 révolutions par minute.

Lors du traitement thermique, les appareillages préconisés sont à
15 utiliser en raison des fortes viscosités du milieu utilisé pour le traitement thermique à savoir supérieur à 100 Pa.s , généralement supérieur à 1000 Pa.s .

Une fois préparé, le caoutchouc porteur peut être récupéré tel quel et stocké comme pour les caoutchoucs classiques. On peut
20 cependant lui faire subir une étape de purification, soit par lavage par exemple à l'acétone soit par solubilisation puis précipitation, filtration et séchage, avant d'être stocké, afin d'éliminer les espèces résiduelles ou formées issues du radical libre stable et de l'initiateur de radicaux libres utilisés pendant l'étape de fixation de groupement générateur de radical
25 libre stable sur le caoutchouc.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique et des particules de caoutchouc présentant aucune, une ou plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique, ledit procédé comprenant une étape de
30 polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence du caoutchouc porteur.

Le procédé de polymérisation selon l'invention permet notamment l'obtention de composition vinylaromatique choc transparente.

35 Pendant l'étape de polymérisation du procédé selon l'invention, le caoutchouc libère le radical libre stable, de sorte que des unités de monomère vinylaromatique peuvent s'insérer entre le caoutchouc et le radical libre stable et conduire ainsi à un greffage du caoutchouc.

Le procédé selon l'invention conduit ainsi à des greffages très élevés, bien plus élevés que lorsqu'un caoutchouc non porteur est utilisé. Les greffages très élevés permettent l'obtention de particules (dispersées dans la matrice de polymère vinylaromatique) de très faible taille, ce qui
5 peut même conférer les propriétés de transparence à la composition finale.

Ainsi, pour un greffage très élevé menant à une composition choc transparente, ladite composition choc comprend majoritairement des particules dont le diamètre est inférieur à $0,1 \mu\text{m}$, ne renfermant pas
10 d'occlusion de polymère vinylaromatique. Ces particules denses sont appelées gouttelette ou bâtonnet selon la forme circulaire ou rectangulaire qu'elles présentent sur les clichés de microscopie électronique. D'autres particules à morphologie capsule et/ou oignon et/ou labyrinthe et/ou salami, plus grosses et en faible quantité par
15 rapport aux particules denses peuvent le cas échéant être également présentes. Les morphologies capsule, oignon, labyrinthe et salami sont décrites dans la demande de brevet WO 99/62975.

Les particules denses correspondent à la dispersion la plus fine possible dans la matrice de polymère vinylaromatique. Celle-ci est
20 obtenue du fait du très haut greffage du caoutchouc porteur, lui-même obtenu grâce à la présence de groupement générateur de radical libre stable sur le caoutchouc. On peut régler le nombre de groupements générateurs pour accéder à des greffages inférieurs et donc à des compositions dont les particules majoritaires seront différentes de la
25 gouttelette ou du bâtonnet. Ainsi la décroissance du nombre de groupement porté par le caoutchouc va générer progressivement et successivement l'apparition de particules de type capsule, oignon, labyrinthe et enfin salami. Le procédé selon l'invention peut donc conduire également à l'obtention de morphologie capsule et/ou oignon
30 et/ou labyrinthe et/ou salami.

Si l'on souhaite la présence de capsules et/ou de particules denses dans la composition choc finale, il est préférable que le caoutchouc porte en moyenne de 0,5 à 2, le cas échéant de 0,5 à 0,9
35 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.

Dans ce cas, l'homme du métier, compte tenu des informations apportées par la présente demande, est capable de rechercher les conditions opératoires pour le traitement thermique de l'élastomère,

menant à un caoutchouc portant en moyenne de 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.

De façon à économiser du radical libre stable, produit relativement onéreux, il est possible d'utiliser un caoutchouc portant
5 relativement peu de radical libre stable, par exemple 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radical libre stable en moyenne par chaîne de caoutchouc, et d'introduire un amorceur greffant en début de polymérisation, afin de compenser la perte de greffage due à la faible teneur en radical libre stable, sur le caoutchouc.

10 Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté pour contrôler, à partir d'un même type de caoutchouc préférentiellement de type homopolybutadiène, la morphologie des particules contenues dans la composition finale et donc pour obtenir simplement les propriétés
15 recherchées pour ladite composition. Par exemple, dans le cas où la brillance est particulièrement recherchée, une composition choc finale comprenant exclusivement des particules de type capsule sera visée. Dans le cas où la brillance et le choc sont particulièrement recherchés, une composition choc finale comprenant des particules de type capsule et des particules de type oignons et/ou labyrinthes et/ou salami sera
20 visée. Dans le cas où le choc est particulièrement recherché, une composition choc finale comprenant quasi exclusivement des particules de type salami sera visée. De plus, les conditions pendant l'étape de polymérisation seront ajustées si possibles de façon à obtenir une distribution en taille des particules bimodale, c'est-à-dire présentant 2
25 populations distinctes en taille, afin d'améliorer encore les propriétés choc.

Le procédé selon l'invention est donc une solution particulièrement avantageuse et adaptée pour obtenir des compositions choc à propriétés de choc et/ou de brillance et/ou de transparence
30 contrôlées via un contrôle de la morphologie des particules.

Pendant l'étape de polymérisation, en plus du caoutchouc porteur, un autre caoutchouc non porteur, c'est-à-dire n'ayant pas subi l'étape de fixation de radical libre stable selon le procédé décrit précédemment, peut être présent. Si tel est le cas, le taux en poids de
35 caoutchouc porteur par rapport au poids total de caoutchouc présent dans le milieu à polymériser, est compris entre 10 et 90%. L'addition d'un caoutchouc non porteur permet par exemple de pouvoir diminuer

globalement le nombre moyen de groupements portés par chaîne de caoutchouc.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le
5 styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthyl styrène, l'alphaéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-
10 styrène, le dichloro-2,6-styrène, le vinyl-1-naphtalène, le vinylanthracène.

Le styrène est un monomère vinylaromatique préféré.

Le milieu de polymérisation peut comprendre au départ :

- pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique,
- 15 - 2 à 35 parties en poids de caoutchouc, et
- 0 à 50 parties en poids de solvant.

Le solvant peut être organique et choisi de sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinylaromatique et le polymère vinylaromatique qui en
20 dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères
25 vinylaromatique(s), comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique ou l'acrylonitrile. Le terme polymérisation recouvre donc ceux d'homopolymérisation, copolymérisation et interpolymérisation et le terme polymère recouvre ceux d'homopolymère, copolymère et interpolymère.

30 On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant habituels à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles minérales, le stéarate de butyle ou le phthalate de dioctyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué
35 par un groupement alkyle tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trinonylphénylphosphite.

Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6 % en poids.

Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm. Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique.

Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des nodules de caoutchouc soit uniforme.

De préférence, la polymérisation est réalisée, au moins au moment de l'inversion de phase dans un réacteur piston ("Plug Flowreactor" en anglais).

Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc et en polymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera plus élevée.

L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200 °C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de polymérisation pour que la composition choc finale contienne entre 1 et 30 % et de manière encore préférée entre 2 et 15 % de caoutchouc.

La réaction de polymérisation peut être amorcée thermiquement, sans amorceur de polymérisation ni catalyseur, ou être amorcée par un amorceur de polymérisation. Si la polymérisation est amorcée thermiquement, elle peut être réalisée entre 100 et 200°C et de
5 préférence entre 110 et 160°C.

Si la polymérisation est amorcée par un amorceur de polymérisation, elle peut être réalisée entre 50 et 200°C et de préférence entre 90 et 160°C.

Un amorceur de polymérisation peut être présent pendant l'étape
10 de polymérisation afin d'augmenter encore le greffage du monomère vinylaromatique sur le caoutchouc, ce qui permettra d'utiliser un caoutchouc porteur d'une quantité plus faible de groupements générateurs de radicaux libres stables, et/ou d'augmenter la vitesse de polymérisation.

15 L'amorceur peut être choisi dans la liste des initiateurs de radicaux libres proposés pour la réalisation du caoutchouc porteur.

L'amorceur peut correspondre à une partie de l'initiateur non réagi pendant l'étape de fabrication du caoutchouc porteur. L'amorceur peut être ajouté avant ou au cours de la polymérisation. Si tel est le cas,
20 sa teneur en poids par rapport au monomère vinylaromatique initialement présent au début de la polymérisation est comprise entre 10 et 2000 ppm, et de préférence entre 50 et 1000 ppm.

Un radical libre stable, pouvant être choisi dans la liste de ceux proposés pour l'étape de fabrication du caoutchouc porteur, peut
25 également être ajouté au cours, et de préférence avant la polymérisation du monomère vinylaromatique afin par exemple, d'augmenter la teneur en amorceur, préférentiellement de type greffant, ajouté également avant ladite polymérisation. Si tel est le cas, la teneur en poids du radical libre stable par rapport au monomère vinylaromatique initialement
30 présent au début de la polymérisation est comprise entre 25 et 1000 ppm, et de préférence entre 50 et 500 ppm.

Un agent de couplage, de préférence le divynylbenzène, peut également être ajouté avant ou au cours de l'étape de polymérisation afin par exemple d'augmenter la masse molaire du polymère
35 vinylaromatique. Si tel est le cas, la teneur en poids de l'agent de couplage par rapport au monomère vinylaromatique initialement présent au début de la polymérisation est comprise entre 10 et 1000 ppm, et de préférence entre 50 et 500 ppm.

Les compositions chocs se caractérisent par une masse molaire moyenne en poids de la matrice polymère vinylaromatique comprise entre 50 000 et 300 000 g/mol, et de préférence entre 100 000 et 250 000 g/mol. L'indice de polymolécularité (rapport de la masse moléculaire
5 moyenne en poids sur la masse moléculaire moyenne en nombre) est généralement compris entre 2 et 4, et de préférence entre 2 et 3,5.

Les compositions choc finales peuvent être mélangées avec de l'homopolymère vinylaromatique afin d'accéder au niveau de propriété souhaitée, par exemple afin d'améliorer la transparence.

10 Dans les exemples qui suivent, les techniques suivantes ont été utilisées :

- Résistance aux choc Izod sur barreau entaillé, norme ISO 180/1 A
- Température Vicat (1 kg, montée en température 50°C/h) norme ISO 306A50.
- 15 - Module d'élasticité en flexion : norme ISO 178
- indice de fluidité (à 200°C sous 5 kg) : norme ISO 1133H

Morphologie des nodules : les nodules sont observés par microscopie électronique à balayage sur coupes de l'échantillon traitées au tétraoxyde d'osmium. Dans le tableau 1, sont indiquées les
20 morphologies observées. Si l'une d'entre elles est soulignée, cela signifie que, dans la coupe du matériau, plus de 90 % en nombre des particules présentent la morphologie soulignée.

Haze : il est mesuré sur un film d'épaisseur 300 microns environ obtenu par compression à chaud d'une chistolle injectée de 60 mm de
25 diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Il est mesuré à l'aide du Spectrocolorimètre BYK GARDNER, selon la norme ASTM D 1003.

Masse molaire : elle est déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique. Le chromatographe utilisé est un WATERS 150 CV fonctionnant à 40°C. Le jeu de colonnes utilisé est constitué de 2
30 colonnes (Polymer Laboratories) remplies de gel styrène-divinylbenzène dont la distribution de tailles de pores est large (PL-gel 25 "Mixed B" 10 μ m 30 cm X 7.5 mm). L'éluant est le tétrahydrofurane (THF "Purex pour analyses" de SDS). Le débit utilisé est de 1 cm³/min. Les solutions sont préparées à une concentration de 1 g/l et 100 μ l de solution sont
35 injectés. La courbe d'étalonnage est construite à partir d'un jeu de 14 étalons de polystyrène à distributions étroites fournis par Tosoh Corporation (Tokyo) et Polymer Laboratories. La masse moyenne en poids des étalons va de 500 à 4 480 000. La distribution des masses

molaires est calculée en utilisant les résultats de la détection réfractométrique et l'étalonnage PS. Différentes grandeurs moyennes telle que la masse moyenne en nombre (Mn) et la masse moyenne en poids (Mw) sont calculées. L'indice de dispersité (Ip) est calculé par le rapport Mw/Mn.

Dans le texte de la présente demande, et notamment dans les exemples, on utilise les abréviations suivantes:

- PS: polystyrène
- PB: polybutadiène

Le polybutadiène utilisé dans les exemples était le BUNA CB HX 527 SIC commercialisé par la société BAYER, cet élastomère présentant une masse molaire moyenne en poids de 245 000 g/mole, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène à 25°C de 145 cP.

- EPDM (de l'anglais "ethylene-propylene-diene monomer"): terpolymère de l'éthylène, du propylène et d'un diène
- P1 : peroxyde de ditertiobutyle
- P2 : tertiobutyle peroxy-2-éthylehexanoate
- CR1 : "hydroxy tempo", c'est-à-dire le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperi-dinyloxy
- CR2: bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébaçate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société CIBA SPECIALTY CHEMICAL
- Mw : masse moléculaire moyenne en poids
- Mn : masse moléculaire moyenne en nombre
- Ip = Mw/Mn : polymolécularité

EXEMPLES 1 A 10 : Préparation de caoutchoucs porteurs de groupements générateurs de radicaux libres stables.

Le mélangeur interne Meili est constitué d'une cuve de 300 cm³ (pouvant être préchauffée), et de 2 pales à rotation et vitesse variable qui permettent de malaxer parfaitement le milieu réactionnel. Le contrôle de la température se fait progressivement sans changer la température de consigne du mélangeur mais en jouant simplement sur les vitesses des pales et sur l'effet d'autoéchauffement.

Pour cette étude les conditions opératoires initiales sont de démarrer à une température de la cuve de 80°C. Après stabilisation de cette température du mélangeur interne, tous les produits (amorceur,

radical libre stable et caoutchouc) sont introduits ensemble dans la cuve : la quantité de caoutchouc introduite est toujours de 270 g, la quantité des autres composants est déterminée par la formulation initiale. Ensuite, la cuve n'est plus ouverte en cours de réaction. Suivant les produits sélectionnés pour le traitement du caoutchouc, la température et le temps sont déterminés par la vitesse de rotation des pales du mélangeur interne. Dans les exemples décrits dans le tableau ci-dessous, différentes températures ont été étudiées ainsi que différents temps de malaxage.

Lorsque ce traitement thermique du caoutchouc est terminé, le produit final est récupéré en faisant tourner les pales en sens inverse après ouverture du réacteur. Le produit récupéré à chaud peut ensuite subir soit une étape de refroidissement soit au préalable une étape de reconditionnement (balle de caoutchouc) suivi d'un refroidissement.

15

Ex	élastomère utilisé	radical libre stable	radical libre stable (% massique)	$\frac{INIT \times FINIT}{SFR \times Fsfr}$	Peroxyde utilisé	peroxyde (% massique)	T en °C	Temps en min
1	Polybutadiène	CR1	0,5	1	P1	0,2200	150-170	10
2	Polybutadiène	CR1	1	0,5	P1	0,2200	150-170	10
3	EPDM	CR1	0,5	1,86	P1	0,3953	150-170	10
4	Polybutadiène	CR1	0,5	0,472	P1	0,1000	150-170	10
5	Polybutadiène	CR1	0,25	0,472	P1	0,0500	150-170	10
6	Polybutadiène	CR1	0,1	0,472	P1	0,0200	150-170	10
7	Polybutadiène	CR1	0,25	0,944	P1	0,1000	150-170	10
8	Polybutadiène	CR2	0,0593	2	P2	0,0500	110-130	10
9	Polybutadiène	CR2	0,1185	6	P2	0,1000	110-130	10
10	Polybutadiène	CR2	0,5926	2	P2	1,5000	110-130	8

EXEMPLE 11 : Purification du PB porteur de l'exemple 2

10 g de PB porteur de l'exemple 2 sont introduits dans 100 ml d'acétone (Le PB est non miscible dans l'acétone mais les radicaux nitroxyle le sont) et mis sous agitation magnétique vigoureuse à température ambiante. Après 3 heures d'agitation, on sépare le PB de la solution d'acétone par simple filtration : le PB n'est plus coloré. Par contre, la solution d'acétone est de couleur rouge orange caractéristique des radicaux nitroxyle. Le taux de radicaux nitroxyle ainsi récupéré par rapport aux PB initial est de 0.3 %.

EXEMPLE 12 (COMPARATIF)

Dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit, à température ambiante, 9450 g de styrène, 660 g d'éthylbenzène, 165 g d'huile minérale plastifiante de marque Primol 352 commercialisée par la société Esso, 11 g d'un antioxydant de marque Irganox 1076 commercialisé par la société Ciba et 660 g d'un homopolybutadiène de marque BUNA CB 20 HX 527 SIC commercialisé par la société Bayer, ce caoutchouc présentant une masse molaire moyenne en poids de 245000 g/mol, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité en solution à 5% en poids dans le styrène à 25°C de 145 cP. On porte l'agitation à 80 tours/min. Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit 2,85 g de tertibutylisopropylmonoperoxy carbonate dilué à 75% dans un hydrocarbure et commercialisé par la société Luperox sous la marque Luperox TBIC-M75.

La solution est portée à 130°C en 30 minutes. Cette température est maintenue 1h30 puis est portée à 145°C. L'avancement de la polymérisation est suivi grâce à des prélèvements réguliers effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur lesdits prélèvements.

Par taux de solide, on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 mbar pendant environ 20 minutes à 200°C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé.

Après environ 60% de taux de solide, le contenu du réacteur est transféré dans un surchauffeur dont la température de consigne est fixée à 230°C afin de réticuler l'élastomère (temps de passage : 5 minutes environ) puis dans un dévolatiliseur dont la température de consigne est de 230°C sous un vide de l'ordre de 40 mbar afin d'éliminer l'éthylbenzène et le styrène résiduels. Le polymère fondu est ensuite passé dans une filière dont la température de consigne est fixée à 222°C puis refroidi dans un bac à eau. Le jonc de polymère est ensuite passé dans un granulateur afin de le récupérer sous forme de granulés qui pourront ensuite être injectés en vue de caractériser la composition finale.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans le tableau 1. La composition est mélangée avec 75% en poids de granulés de PS cristal de marque Lacrène 1240 (indice de fluidité 2,5

g/10 min, température Vicat (50N) = 91°C et module en flexion = 2900 MPa) commercialisée par la société Elf Atochem. Les propriétés de la composition ainsi diluée sont indiquées dans le tableau 1.

5 **EXEMPLE 13**

On procède comme dans l'exemple 12 sauf que l'on introduit 660 g de polybutadiène porteur tel que obtenu dans l'exemple N°2. Par ailleurs, l'agitation est de 100 tours par minutes pendant la polymérisation au lieu de 80 tours par minute. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans le tableau 1.

EXEMPLE 14

On procède comme dans l'exemple 13 sauf que l'on introduit 660 g de polybutadiène porteur tel que obtenu dans l'exemple n° 11.

15 Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans le tableau 1.

		EXEMPLE N°		
UNITE		12 (COMPARATIF)	13	14
TYPE DE POLYBUTADIENE		non porteur	porteur	porteur "purifié"
<u>Propriétés composition finale :</u>				
Taux de PB	%	8,5	8,7	7,8
Indice de fluidité	g/10'	2,9	13	2,8
Mw (matrice PS)	g/mol	195 000	124 000	205 300
Ip (Mw/Mn)		2,8	2,5	3,3
Température Vicat (1 kg)	°C	96,3	95,2	96,7
Choc Izod	kJ/m²	11,6	2,0	4
Module flexion		1 880	2 410	2 625
Morphologie des nodules	µm	capsules et salamis de diamètres compris entre 0,2 et 3 µm	<u>particules denses</u> de diamètre <0,1 µm + particules de type capsules, oignons, labyrinthes et salamis de diamètre >0,2 µm	<u>particules denses</u> de diamètre <0,1 µm + particules de type capsules, oignons, labyrinthes et salamis de diamètre >0,2 µm
Haze	%	85	23	30
<u>Propriétés composition diluée dans du PS cristal :</u>				
taux de PB	%	2,1		
Choc Izod	kJ/m²	4		
Module flexion	Mpa	2 560		
Haze	%	53		

TABLEAU 1 : Propriétés des compositions choc obtenues

5 **EXEMPLE 15 (COMPARATIF)**

On procède comme dans l'exemple 2 sauf que l'on ne met pas de nitroxyde. On procède alors à la purification comme pour l'exemple 11 en remplaçant l'acétone par du THF et de l'éthylbenzène. Le polybutadiène apparaît complètement insoluble et est donc

10 complètement réticulé.

REVENDEICATIONS

- - - - -

1. Procédé de préparation d'un caoutchouc porteur d'un groupement
générateur de radical libre stable comprenant une étape de traitement
5 thermique d'un élastomère en présence d'un radical libre stable et
d'un initiateur de radicaux libres capable d'arracher un proton de
l'élastomère, lors d'un malaxage par un appareillage présentant un
taux de cisaillement supérieur à 5 s^{-1} pour une vitesse de 50
révolutions par minute, la concentration de caoutchouc étant d'au
10 moins 80 % en poids.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'appareillage
présente un taux de cisaillement supérieur à 10 s^{-1} pour une vitesse
de 50 révolutions par minute.
15
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
que l'appareillage est un mélangeur interne.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que
20 l'appareillage est une extrudeuse.
5. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que
l'extrudeuse procure des taux de cisaillement supérieurs à 100 s^{-1}
pour une vitesse de 50 révolutions par minute.
25
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
que le milieu utilisé pour le traitement thermique présente une
viscosité supérieure à 100 Pa.s.
- 30 7. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la
viscosité du milieu est supérieure à 1000 Pa.s.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
que l'élastomère présente une viscosité en solution à 5 % en poids
35 dans le styrène à 25°C comprise entre 20 et 350 cP.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'élastomère présente une masse molaire moyenne en poids comprise entre 50 000 et 500 000 g/mol.
- 5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu du traitement thermique comprend du solvant et/ou de l'huile, la somme de la masse de l'huile et du solvant étant inférieure à 10 % en poids par rapport à tous les ingrédients utilisés pour le traitement thermique.
- 10 11. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la somme de la masse de solvant et d'huile est inférieure à 5 % en poids par rapport à tous les ingrédients utilisés pour le traitement thermique.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le milieu ne contient aucun solvant et aucune huile.
- 20 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration de caoutchouc est d'au moins 90 % en poids.
14. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la concentration de caoutchouc est d'au moins 98 % en poids.
- 25 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé en l'absence de monomère vinyларomatique.
- 30 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le radical libre stable est présent à raison de 100 ppm à 5 % en poids par rapport à l'élastomère.
- 35 17. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est présent à raison de 100 ppm à 5 % en poids par rapport à l'élastomère.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que $[(SFR)F_{SFR}] / [(INIT)F_{INIT}]$ est compris entre 0,01 et 100,

- (SFR) représentant le nombre de mole de radical libre stable,
- F_{SFR} représentant la fonctionnalité du radical libre stable,
- (INIT) représentant le nombre de mole d'initiateur de radicaux libres,
- F_{INIT} représentant la fonctionnalité de l'initiateur de radicaux libres.

5

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que $[(SFR)F_{SFR}] / [(INIT)F_{INIT}]$ est compris entre 0,1 et 10.

10

20. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que $[(SFR)F_{SFR}] / [(INIT)F_{INIT}]$ est compris entre 0,5 et 10.

15

21. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la température du traitement thermique est comprise entre 20 et 200°C.

22. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la température du traitement thermique est comprise entre 50 et 150°C.

20

23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la température du traitement thermique est comprise entre $(T_x - 50^\circ\text{C})$ et $(T_x + 50^\circ\text{C})$, T_x représentant la température pour laquelle le temps de demi-vie de l'initiateur de radicaux libres est de 1 heure.

25

24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la durée du traitement thermique est comprise entre 10 secondes et 1 heure.

30

25. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les conditions opératoires relatives au traitement thermique sont telles que le caoutchouc obtenu porte en moyenne 0,1 à 10 groupements générateurs de radicaux libres stables aléatoirement fixés par chaîne de caoutchouc.

35

26. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les conditions opératoires relatives au traitement thermique sont telles que le caoutchouc obtenu porte en moyenne 0,5 à 2

groupements générateurs de radicaux libres stables par chaîne de caoutchouc.

- 5 27. Procédé selon la revendication 25 ou 26 caractérisé en ce que les conditions opératoires relatives au traitement thermique sont telles que le caoutchouc obtenu porte au plus 0,9 groupements générateurs de radicaux libres stables par chaîne de caoutchouc.
- 10 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'élastomère est un copolymère styrène-butadiène.
29. Procédé selon l'une des revendications 1 à 27 caractérisé en ce que l'élastomère est un homopolybutadiène.
- 15 30. Composition susceptible d'être obtenu par le procédé de la revendication 27 et comprenant au moins 90 % en poids du caoutchouc portant en moyenne au plus 0,9 groupements générateurs de radicaux libres stables par chaînes de caoutchouc.
- 20 31. Procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique et des particules de caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc portant en moyenne au plus 0,9 groupements générateurs de radicaux libres stables par chaîne de caoutchouc, ledit caoutchouc portant les groupements
25 générateurs de radicaux libres stables ayant été réalisé en l'absence de monomère vinylaromatique.
- 30 32. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc porte en moyenne 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radicaux libres stables par chaîne de caoutchouc.
- 35 33. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la polymérisation est réalisée, au moins au moment de l'inversion de phase, dans un réacteur piston.
34. Procédé selon l'une des revendications 31 à 33 caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est présent pendant la

polymérisation afin d'augmenter le greffage du monomère vinylaromatique sur le caoutchouc.

- 5 35. Procédé selon l'une des revendications 31 à 34 caractérisé en ce qu'un radical libre stable est ajouté au cours ou avant la polymérisation.
- 10 36. Procédé selon l'une des revendications 31 à 35 caractérisé en ce que le nombre de groupements générateurs est réglé de façon à ce que le greffage du monomère vinylaromatique sur le caoutchouc soit suffisant pour que les particules de caoutchouc, majoritairement, soient denses.
- 15 37. Procédé selon l'une des revendications 31 à 35 caractérisé en ce que le nombre de groupements générateurs est réglé de façon à ce que le greffage du monomère vinylaromatique sur le caoutchouc mène à des particules de caoutchouc dont la morphologie, pour la majorité d'entre elles, est capsule et/ou oignon et/ou labyrinthe et/ou salami.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08C19/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 870 798 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 14 October 1998 (1998-10-14) cited in the application abstract; figure 1C; examples I-1 ---	1-30
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application abstract; claims; examples ---	30-37
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 October 1997 (1997-10-09) cited in the application abstract; claims; examples ---	30-37
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00621

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"FUNCTIONALIZATION OF ELASTOMERS BY REACTIVE MIXING" RESEARCH DISCLOSURE, no. 362, 1 June 1994 (1994-06-01), pages 308-312, XP000461268 ISSN: 0374-4353 page 308, paragraph 1; example 1 ---	1
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) cited in the application abstract; claims; examples -----	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00621

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0870798	A	14-10-1998	JP 11043557 A	16-02-1999
			WO 9818859 A	07-05-1998
			JP 10182881 A	07-07-1998
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
			AT 187182 T	15-12-1999
			AT 179186 T	15-05-1999
			AU 4722096 A	27-08-1996
			CA 2168820 A	08-08-1996
			CA 2168821 A	08-08-1996
			CA 2185164 A	15-08-1996
			CN 1134946 A	06-11-1996
			CN 1134945 A	06-11-1996
			CN 1145625 A	19-03-1997
			DE 69602138 D	27-05-1999
			DE 69602138 T	25-11-1999
			DE 69605334 D	05-01-2000
			EP 0726289 A	14-08-1996
			EP 0760824 A	12-03-1997
			EP 0832902 A	01-04-1998
			ES 2140779 T	01-03-2000
			ES 2132886 T	16-08-1999
			FI 960545 A	08-08-1996
			FI 960546 A	08-08-1996
			FI 963982 A	04-10-1996
			FR 2730240 A	09-08-1996
			WO 9624620 A	15-08-1996
			JP 8239434 A	17-09-1996
			JP 8239510 A	17-09-1996
			JP 9511786 T	25-11-1997
			NO 960478 A	08-08-1996
			NO 960479 A	08-08-1996
			NO 964215 A	04-10-1996
			SG 50421 A	20-07-1998
			SG 64857 A	25-05-1999
			US 5919871 A	06-07-1999
WO 9736944	A	09-10-1997	AU 712769 B	18-11-1999
			AU 1975697 A	22-10-1997
			AU 711277 B	07-10-1999
			AU 2594697 A	22-10-1997
			BR 9708300 A	03-08-1999
			BR 9708575 A	03-08-1999
			CN 1214705 A	21-04-1999
			CN 1215402 A	28-04-1999
			DE 69701517 D	27-04-2000
			EP 0889918 A	13-01-1999
			EP 0889890 A	13-01-1999
			HU 9902432 A	29-11-1999
			PL 329114 A	15-03-1999
			PL 329115 A	15-03-1999
			WO 9736894 A	09-10-1997
			US 5721320 A	24-02-1998
EP 0903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A	26-03-1999
			FR 2768739 A	26-03-1999
			CN 1214351 A	21-04-1999
			JP 11147912 A	02-06-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0903354 A		NO 984271 A	22-03-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der s Internationale No

PCT/FR 00/00621

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08C19/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 870 798 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 14 octobre 1998 (1998-10-14) cité dans la demande abrégé; figure 1C; exemples I-1 ---	1-30
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande abrégé; revendications; exemples ---	30-37
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) cité dans la demande abrégé; revendications; exemples ---	30-37
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mettler, R-M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No

PCT/FR 00/00621

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	"FUNCTIONALIZATION OF ELASTOMERS BY REACTIVE MIXING" RESEARCH DISCLOSURE, no. 362, 1 juin 1994 (1994-06-01), pages 308-312, XP000461268 ISSN: 0374-4353 page 308, alinéa 1; exemple 1 ---	1
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) cité dans la demande abrégé; revendications; exemples -----	1-37

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PCT/FR 00/00621

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0870798 A	14-10-1998	JP 11043557 A	16-02-1999
		WO 9818859 A	07-05-1998
		JP 10182881 A	07-07-1998
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
		AT 187182 T	15-12-1999
		AT 179186 T	15-05-1999
		AU 4722096 A	27-08-1996
		CA 2168820 A	08-08-1996
		CA 2168821 A	08-08-1996
		CA 2185164 A	15-08-1996
		CN 1134946 A	06-11-1996
		CN 1134945 A	06-11-1996
		CN 1145625 A	19-03-1997
		DE 69602138 D	27-05-1999
		DE 69602138 T	25-11-1999
		DE 69605334 D	05-01-2000
		EP 0726289 A	14-08-1996
		EP 0760824 A	12-03-1997
		EP 0832902 A	01-04-1998
		ES 2140779 T	01-03-2000
		ES 2132886 T	16-08-1999
		FI 960545 A	08-08-1996
		FI 960546 A	08-08-1996
		FI 963982 A	04-10-1996
		FR 2730240 A	09-08-1996
		WO 9624620 A	15-08-1996
		JP 8239434 A	17-09-1996
		JP 8239510 A	17-09-1996
		JP 9511786 T	25-11-1997
		NO 960478 A	08-08-1996
		NO 960479 A	08-08-1996
		NO 964215 A	04-10-1996
		SG 50421 A	20-07-1998
		SG 64857 A	25-05-1999
		US 5919871 A	06-07-1999
WO 9736944 A	09-10-1997	AU 712769 B	18-11-1999
		AU 1975697 A	22-10-1997
		AU 711277 B	07-10-1999
		AU 2594697 A	22-10-1997
		BR 9708300 A	03-08-1999
		BR 9708575 A	03-08-1999
		CN 1214705 A	21-04-1999
		CN 1215402 A	28-04-1999
		DE 69701517 D	27-04-2000
		EP 0889918 A	13-01-1999
		EP 0889890 A	13-01-1999
		HU 9902432 A	29-11-1999
		PL 329114 A	15-03-1999
		PL 329115 A	15-03-1999
		WO 9736894 A	09-10-1997
		US 5721320 A	24-02-1998
EP 0903354 A	24-03-1999	FR 2768738 A	26-03-1999
		FR 2768739 A	26-03-1999
		CN 1214351 A	21-04-1999
		JP 11147912 A	02-06-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 00/00621

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354 A		NO 984271 A	22-03-1999
<hr/>			